



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: Hiroshi Inoue, et al. ATTY. DOCKET NO. 09792909-5258
SERIAL NO. 10/053,467 GROUP ART UNIT: 1745
DATE FILED: November 7, 2001 EXAMINER:
INVENTION: "NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND
NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY"

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

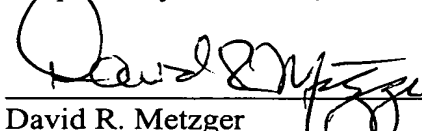
Assistant Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

S I R:

Applicants herewith submit the certified copy(ies) of Japanese Application(s) No(s). P2000-339546 filed November 7, 2000, and claims priority to the November 7, 2000, date.

The Commissioner is authorized to charge any fees which may be due or credit any overpayments to Deposit Account No. 19-3140. A duplicate copy of this sheet is enclosed for that purpose.

Respectfully submitted,

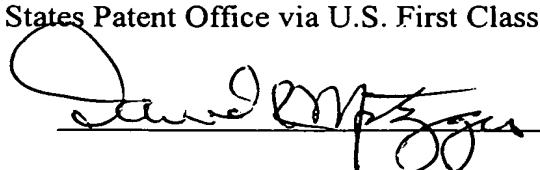
 (Reg. No. 32,919)
David R. Metzger
SONNENSCHN NATH & ROSENTHAL
P.O. Box #061080
Wacker Drive Station - Sears Tower
Chicago, Illinois 60606-1080
Telephone 312/876-8000
Customer #26263
Attorneys for Applicants

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

RECEIVED
MAY 11 2002
C 1700

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that a true copy of the foregoing Submission of Certified Copies of Priority Documents was forwarded to the United States Patent Office via U.S. First Class mail on May 13, 2002.





日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-339546

出 願 人

Applicant(s):

ソニー株式会社

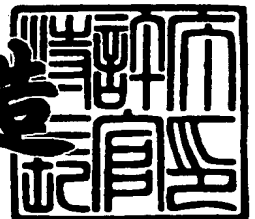
COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

RECEIVED
JUN 11 2002
TC 1700

2001年10月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3094898

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000457402

【提出日】 平成12年11月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 井上 弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 山田 心一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 遠藤 琢哉

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極活物質及び非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一の元素A、第二の元素B及び第三の元素Cからなる化合物A-B-Cを用いた負極活物質であって、

第一の元素AはCu、Feから選択される少なくとも1種の元素であり、第二の元素BはSi、Snから選択される少なくとも1種の元素であり、第三の元素CはIn、Sb、Bi、Pbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とする負極活物質。

【請求項2】 第一の元素AとしてCuを用い、第二の元素BとしてSiを用い、第三の元素CとしてIn、Sbから選択される少なくとも1種を用いたことを特徴とする請求項1記載の負極活物質。

【請求項3】 上記化合物全体に対する第二の元素Bの割合が5重量%以上、50重量%以下の範囲であり、

第三の元素Cの割合が1重量%以上、50重量%以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の負極活物質。

【請求項4】 上記化合物が低結晶性であることを特徴とする請求項1記載の負極活物質。

【請求項5】 上記化合物が非晶質であることを特徴とする請求項1記載の負極活物質。

【請求項6】 正極活物質を含有する正極と、負極活物質を含有する負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池であって、

上記負極は、負極活物質として、第一の元素A、第二の元素B及び第三の元素Cからなる化合物A-B-Cを含有し、

第一の元素AはCu、Feから選択される少なくとも1種の元素であり、第二の元素BはSi、Snから選択される少なくとも1種の元素であり、第三の元素CはIn、Sb、Bi、Pbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項7】 第一の元素AとしてCuを用い、第二の元素BとしてSiを用

い、第三の元素CとしてI n、S bから選択される少なくとも1種を用いたことを特徴とする請求項6記載の非水電解質電池。

【請求項8】 上記化合物全体に対する第二の元素Bの割合が5重量%以上、50重量%以下の範囲であり、

第三の元素Cの割合が1重量%以上、50重量%以下の範囲であること
を特徴とする請求項6記載の非水電解質電池。

【請求項9】 上記化合物が低結晶性であること
を特徴とする請求項6記載の非水電解質電池。

【請求項10】 上記化合物が非晶質であること
を特徴とする請求項6記載の非水電解質電池。

【請求項11】 上記負極は、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素質材料
を含有していること

を特徴とする請求項6記載の非水電解質電池。

【請求項12】 上記炭素質材料が難黒鉛化性炭素材料、易黒鉛化性炭素材料
又は黒鉛材料であること

を特徴とする請求項11記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質及びこれを用いた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型ビデオテープレコーダー、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の小型のポータブル電子機器が開発され、これらを使用するためのポータブル電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する二次電池の開発が強く要請されている。

【0003】

このような要請に応える二次電池としては、理論上高電圧を発生でき、かつ高

エネルギー密度を有するリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を負極活物質として用いる非水二次電池が期待されている。中でも、非水電解液リチウム二次電池は、取扱い性が良好で、高出力及び高エネルギー密度を達成できることから、活発に研究開発が行われている。

【0004】

ところで、これらリチウム金属等の軽金属をそのまま非水二次電池の負極活物質として用いた場合には、充電過程において負極に軽金属がデンドライト状に析出しやすくなり、デンドライトの先端で電流密度が非常に高くなる。このため、非水電解液の分解などによりサイクル寿命が低下したり、また、過度にデンドライトが成長して電池の内部短絡が発生したりするという問題があった。

【0005】

そこで、そのようなデンドライト状の金属の析出を防止するため、負極にこれらリチウム金属を単にそのまま使用するのではなく、黒鉛層間へのリチウムイオンのインターカレーション反応を利用した黒鉛材料、或いは細孔中へのリチウムイオンのドーブ・脱ドーブ作用を応用した炭素質材料が使用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、インターカレーション反応を利用した黒鉛材料では、第1ステージ黒鉛層間化合物の組成 $C-6Li$ に規定されるように、負極容量に上限が存在する。また、ドーブ・脱ドーブ作用を応用した炭素質材料において、その微小な細孔構造を制御することは、工業的に困難であるとともに、炭素質材料の比重の低下をもたらし、単位体積当たりの負極容量の向上に対して有効な手段とはなり得ない。

【0007】

このような理由から、現状の炭素材料では、今後の更なる電子機器使用の長時間化、電源の高エネルギー密度化に対応することが困難と考えられ、よりリチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極活物質の開発が望まれている。

【0008】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案するものであり、よりリチウム

のドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極活物質を提供し、また、その負極活物質を用いることにより大きな容量を有する非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の負極活物質は、第一の元素A、第二の元素B及び第三の元素Cからなる化合物A-B-Cを用いた負極活物質であって、第一の元素AはCu、Feから選択される少なくとも1種の元素であり、第二の元素BはSi、Snから選択される少なくとも1種の元素であり、第三の元素CはIn、Sb、Bi、Pbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とする。

【0010】

上述したような本発明に係る負極活物質では、第一の元素Aはリチウムと合金化せず、これにより化合物全体の構造を保つ。一方、第二の元素Bがリチウムと合金化し、これにより大きな容量が得られる。また、第三の元素Cは、化合物の結晶構造に歪みを与え、これによりリチウムの出入りをスムーズにし、充放電の効率とサイクル寿命の向上を果たす。

【0011】

また、本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を含有する正極と、負極活物質を含有する負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池であって、上記負極は、負極活物質として、第一の元素A、第二の元素B及び第三の元素Cからなる化合物A-B-Cを含有し、第一の元素AはCu、Feから選択される少なくとも1種の元素であり、第二の元素BはSi、Snから選択される少なくとも1種の元素であり、第三の元素CはIn、Sb、Bi、Pbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とする。

【0012】

上述したような本発明に係る非水電解質電池では、上記負極活物質において第一の元素Aはリチウムと合金化せず、これにより化合物全体の構造を保つ。一方、第二の元素Bがリチウムと合金化し、これにより大きな容量が得られる。また、第三の元素Cは、化合物の結晶構造に歪みを与え、これによりリチウムの出入

りをスムーズにし、充放電の効率とサイクル寿命の向上を果たす。これにより、この非水電解質電池は、体積当たりのエネルギー密度を大幅に向上でき、高い負極容量を有するものとなる。また、サイクル特性にも優れたものとなる。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【 0 0 1 4 】

本発明に係る負極活物質は、第一の元素A、第二の元素B及び第三の元素Cから構成され、一般式 $x A - y B - z C$ で表される化合物である。そして当該化合物において第一の元素AはCu、Feから選択される少なくとも1種の元素であり、第二の元素BはSi、Snから選択される少なくとも1種の元素であり、第三の元素CはIn、Sb、Bi、Pbから選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とする。また、x、y、zは、それぞれ化合物全体に対する第一の元素A、第二の元素B及び第三の元素Cの重量%比を表す。

【 0 0 1 5 】

このような化合物を用いた本発明に係る負極活物質では、第一の元素AであるCu又はFeはリチウムと合金化せず、これにより化合物全体の構造を保つ。一方、第二の元素BであるSi又はSnがリチウムと合金化し、これにより大きな容量が得られる。また、第三の元素CであるIn、Sb、Bi又はPbは、化合物の結晶構造に歪みを与え、これによりリチウムの出入りをスムーズにし、充放電の効率とサイクル寿命の向上を果たしているものと考えられる。したがって、この負極活物質は、従来の炭素質材料に比べて大きなドーブ・脱ドーブ能力を有するものとなる。さらに、この負極活物質は、SiやSnを負極活物質とした従来の場合に比較して、繰返し特性が大幅に向上したものとなる。

【 0 0 1 6 】

ここで、第二の元素Bの割合yは、化合物全体に対して5重量%以上、50重量%以下の範囲であることが好ましく、更には、10重量%以上、40重量%以下の範囲がより好ましい。また、第三の元素Cの割合zは、1重量%以上、50重量%以下の範囲が好ましく、更には、5重量%以上、40重量%以下の範囲が

より好ましい。

【 0 0 1 7 】

第二の元素Bの割合 y が5重量%にみたないと、放電容量を上げる効果が十分に得られない。また、第二の元素Bの割合 y が50重量%を超えると、これは一方で第一の元素A及び第三の元素Cの割合の低下を意味し、構造の安定化や維持率向上の効果が十分に得られないことになる。従って、第二の元素Bの割合 y を、5重量%以上、50重量%以下の範囲とすることで、構造の安定化や維持率向上の効果を損なうことなく、放電容量を向上することができる。

【 0 0 1 8 】

第三の元素Cの割合 z が1重量%にみたないと、維持率を上げる効果が十分に得られない。また、第三の元素Cの割合 z が50重量%を超えると、これは一方で第一の元素A及び第二の元素Bの割合の低下を意味し、構造の安定化や放電容量向上の効果が十分に得られないことになる。従って、第三の元素Cの割合 z を、1重量%以上、50重量%以下の範囲とすることで、構造の安定化や放電容量向上の効果を損なうことなく、維持率を向上することができる。

【 0 0 1 9 】

さらに、第二の元素B及び第三の元素Cを併せた重量比、すなわち $y + z$ は、80重量%以下の範囲であることが好ましく、更には70重量%以下であることが好ましい。 $y + z$ の特に好ましい範囲は、50重量%以下である。

【 0 0 2 0 】

第二の元素B及び第三の元素Cを併せた重量比 $y + z$ が80重量%を超えると、これは第一の元素Aの割合の低下を意味し、構造の安定化が得られないことになる。構造の安定化が得られないと、第二の元素B又は第三の元素Cの割合を多くしても、放電容量向上や維持率向上の効果を発揮することができない。従って、第二の元素B及び第三の元素Cを併せた重量比 $y + z$ を80重量%以下の範囲とすることによって、構造の安定化を得ることができ、放電容量向上や維持率向上の効果も発揮することができる。

【 0 0 2 1 】

このような化合物の具体例としては、例えば、 $45\text{Fe} - 35\text{Si} - 20\text{In}$

、70Cu-15Si-10In-5Sb等が挙げられる。

【0022】

また、この負極活物質は、結晶性の金属間化合物であっても良いが、好ましくは低結晶性の化合物であることが好ましく、更には非晶質の化合物であることがより好ましい。また、上記化合物が非晶質となりにくい場合には、結晶性を低くする目的で上記化合物に原子半径の異なる他の元素を添加しても良い。上記化合物に添加される元素として具体的にはB、C、N等の軽元素、希土類元素等が挙げられる。このように、一部、他の元素を添加した材料も好適に用いることができる。

【0023】

ここで、低結晶、非晶質とは、X線回折法で得られる回折パターンのピークの半値幅が 2θ で 0.5° 以上であり、更に 2θ で 30° から 60° の間にブロードなパターンを有するものをいう。化合物を非晶質化することで放電時の電位が良好なものとなる。

【0024】

そして、このような負極活物質を合成するには、特に限定されることはなく、従来から知られている方法を用いることができる。例示するならば、混合原料を電気炉、高周波誘導加熱炉、アーク溶解炉等で溶解し、その後凝固させることで得られる。得られる化合物を非晶質化させるためには、急冷により凝固させる必要がある。急冷の方法としては、ガスアトマイズ、水アトマイズ等の各種アトマイズ法、双ロール等の各種ロール法、スプレー法等が挙げられる。また、固体の拡散を用いたメカニカルアロイング法や、真空成膜法によりこの化合物を得ることも可能である。

【0025】

そして、このような負極活物質を用いた、本実施の形態に係る非水電解液電池の一構成例を図1に示す。この非水電解液電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガasket7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

【 0 0 2 6 】

負極 2 は、負極集電体上に、上述したような負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【 0 0 2 7 】

すなわち、この非水電解液電池 1 は、一般式 $x A - y B - z C$ で表され、第一の元素 A は Cu、Fe から選択される少なくとも 1 種の元素であり、第二の元素 B は Si、Sn から選択される少なくとも 1 種の元素であり、第三の元素 C は In、Sb、Bi、Pb から選択される少なくとも 1 種の元素であるような化合物を負極活物質として用いている。

【 0 0 2 8 】

ここで上記化合物において、第一の元素 A である Cu 又は Fe はリチウムと合金化せず、これにより化合物全体の構造を保つ。一方、第二の元素 B である Si 又は Sn がリチウムと合金化し、これにより大きな容量が得られる。また、第三の元素 C である In、Sb、Bi 又は Pb は、化合物の結晶構造に歪みを与え、これによりリチウムの出入りをスムーズにし、充放電の効率とサイクル寿命の向上を果たしているものと考えられる。したがって、この負極活物質は、従来の炭素質材料に比べて大きなドーブ・脱ドーブ能力を有するものとなる。さらに、この負極活物質は、Si や Sn を負極活物質とした従来の場合に比較して、繰り返し特性が大幅に向上したものとなる。

【 0 0 2 9 】

また、上記負極活物質において、第二の元素 B の割合 y は、化合物全体に対して 5 重量%以上、50 重量%以下の範囲であることが好ましく、更には、10 重量%以上、40 重量%以下の範囲がより好ましい。また、第三の元素 C の割合 z は、1 重量%以上、50 重量%以下の範囲が好ましく、更には、5 重量%以上、4.0 重量%以下の範囲がより好ましい。

【 0 0 3 0 】

第二の元素 B の割合 y を、5 重量%以上、50 重量%以下の範囲とすることで、構造の安定化や維持率向上の効果を損なうことなく、放電容量を向上することができる。また、第三の元素 C の割合 z を、1 重量%以上、50 重量%以下の範

囲とすることで、構造の安定化や放電容量向上の効果を損なうことなく、維持率を向上することができる。

【0031】

さらに、第二の元素B及び第三の元素Cを併せた重量比、すなわち $y+z$ は、80重量%以下の範囲であることが好ましく、更には70重量%以下であることが好ましい。 $y+z$ の特に好ましい範囲は、50重量%以下である。第二の元素B及び第三の元素Cを併せた重量比 $y+z$ を80重量%以下の範囲とすることによって、構造の安定化を得ることができ、放電容量向上や維持率向上の効果も発揮することができる。

【0032】

そして、このような負極活物質を用いた本発明の非水電解液電池1は、従来の電池に比べて、体積当たりのエネルギー密度を大幅に向上でき、高い負極容量を有するものとなる。また、サイクル特性にも優れたものとなる。

【0033】

また、上記負極活物質層は、上記負極活物質に加えて、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素質材料を含有していることが好ましい。上記炭素質材料としては、例えば難黒鉛化性炭素材料、易黒鉛化性炭素材料又は黒鉛材料等が挙げられる。

【0034】

また、負極活物質から負極を形成するに際して、結着剤とともに、炭素質材料、電子伝導性のある金属粉、導電性ポリマー等を導電剤として加えることにより、負極活物質の導電性を確保してもよい。また、結着剤としては、この種の非水電解液電池の負極活物質層の結着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0035】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0036】

正極4は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されて

なる。正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0037】

ところで、上述したような負極活物質を用いて非水電解液電池1を構成する場合、その正極は、十分なリチウムを含んでいることが好ましい。例えば、一般式 Li_xMO_2 、 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_4$ （ただし、MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種を表し、 $0 < x < 1$ である。）で表されるリチウム複合金属酸化物や、リチウムを含んだ層間化合物が好適に用いられる。

【0038】

リチウム複合金属酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、あるいは水酸化物と、コバルト、マンガン、あるいはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物、あるいは水酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気下で600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより調製することができる。

【0039】

正極活物質層に含有される結着剤としては、この種の非水電解液電池の正極活物質層の結着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0040】

本実施の形態に係る非水電解液電池1は、高容量を達成することを狙ったものである。上述した正極は、定常状態（例えば、5回程度充放電を繰り返した後）で、負極活物質1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが必要である。具体的には、300mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが好ましく、350mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことがより好ましい。なお、リチウムは、必ずしも正極活物質から全て供給される必要はなく、要は電池系内に負極活物質1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のリチウムが存在すればよい。また、このリチウム量は、電池の放電容量を測定することによって判断することとする。

【0041】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【 0 0 4 2 】

セパレータ 6 は、正極 4 と、負極 2 とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50\ \mu\text{m}$ 以下が適当である。

【 0 0 4 3 】

絶縁ガスケット 7 は、負極缶 3 に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット 7 は、負極缶 3 及び正極缶 5 内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【 0 0 4 4 】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【 0 0 4 5 】

非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができる。また、上述したような非水溶媒は 1 種類を単独で用いても、2 種類以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 4 6 】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl 、 LiBr 等のリチウム塩を使用することができる。

【 0 0 4 7 】

上述したような本発明に係る非水電解質電池は、一般式 A-B-C で表され、

第一の元素AはCu、Feから選択される少なくとも1種の元素であり、第二の元素BはSi、Snから選択される少なくとも1種の元素であり、第三の元素CはIn、Sb、Bi、Pbから選択される少なくとも1種の元素であるような化合物を負極活物質として用いているので、リチウムの大きなドーブ・脱ドーブ能力を有するものとなり、従来の電池に比べて、体積当たりのエネルギー密度を大幅に向上でき、高い負極容量を有するものとなる。また、サイクル特性にも優れたものとなる。

【0048】

なお、上述した実施の形態では、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、導電性高分子化合物の単体あるいは混合物を含有する高分子固体電解質を用いた固体電解質電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いたゲル状電解質電池についても適用可能である。

【0049】

上記の高分子固体電解質やゲル状電解質に含有される導電性高分子化合物として具体的には、シリコン、アクリル、アクリロニトリル、ポリフォスファゼン変性ポリマ、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマ又はこれらの化合物の複合ポリマや架橋ポリマ、変性ポリマ等が挙げられる。上記フッ素系ポリマとしては、ポリ（ビニリデンフルオライド）、ポリ（ビニリデンフルオライドーc o oーヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（ビニリデンフルオライドーc o oーテトラフルオロエチレン）、ポリ（ビニリデンフルオライドーc o oートリフルオリエチレン）等が挙げられる。

【0050】

また、上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。また、上述した実施の形態では、コイン型電池を例に挙げて説明したが、本発明の電池は、円筒型、角型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0051】

【実施例】

つぎに、本発明の効果を確認すべく行った実施例について説明する。なお、以下の例では、具体的な数値を挙げて説明しているが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0052】

＜試料の作製＞

試薬としてCu、Si、In、Sbを用いて、それぞれ重量比でCu：10%、Si：70%、In：15%、Sb：5%となるように秤量、混合し、その混合物を高周波誘導加熱装置を用いて溶融した。そして、回転したCuロール上に融液を噴射し、リボン状の試料を得た。その後、この試料を粉碎、粉末状にして試料Aとした。

【0053】

また、Cu、Si、In、Sbの組成を表1に示すように変えたこと以外は同様にして試料を作製し、これを試料B～Gとした。

【0054】

【表1】

試料	Cu (重量%)	Si (重量%)	In (重量%)	Sb (重量%)
A	10	70	15	5
B	30	50	15	5
C	40	40	15	5
D	50	30	15	5
E	70	10	15	5
F	75	5	15	5
G	80	0	15	5

【0055】

次に、試薬としてCu、Si、Inを用いて、それぞれ重量比でCu：10%、Si：30%、In：60%となるよう秤量し、ボールミルを用いて、20時間混合、合金化した。得られた試料を試料Hとした。

【0056】

Cu、Si、Inの組成を表2に示すようにしたこと以外は同様にして試料を

作製し、これを試料I～Nとした。

【0057】

【表2】

試料	Cu (重量%)	Si (重量%)	In (重量%)
H	10	30	60
I	20	30	50
J	30	30	40
K	50	40	10
L	51	44	5
M	54	45	1
N	52	48	0

【0058】

同様の方法でCu：65%、Si：15%、In：20%の組成で5時間混合し、合金化した試料を試料Oとした。また、同様の組成で40時間混合し、合金化した試料を試料Pとした。試料O、PそれぞれについてX線回折測定を行った結果、図2に示すような回折パターンを得た。このパターンより、試料Pについては非晶質となっていることがわかった。

【0059】

また、試料P（Cu：65%、Si：15%、In：20%）と同様の方法で第一の元素としてのCuの半量をFeとした試料Qを作製した。

【0060】

そして、以上のようにして得られた試料A～試料Qを負極活物質として用いて非水電解質電池を作製し、電池特性の評価をした。

【0061】

＜サンプル1＞

負極活物質として試料Aを用い、この負極活物質を80重量%と、導電剤として人造黒鉛を10重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量%加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として混合、乾燥して負極合剤を調製した。そして、この負極合剤の37mgを集電体であるニッケルメッシュとともに直径15.5mmのペレットに成型し、負極とした。

【0062】

一方、リチウム金属を上記負極と略同型に打ち抜いて正極とした。また、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に LiPF_6 を 1 mol/l の割合で溶解させて非水電解液を調製した。

【0063】

そして、負極を負極缶に収容し、正極を正極缶に収容し、負極と正極との間に、ポリプロピレン製多孔質膜からなるセパレータを配した。負極缶及び正極缶内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケットを介して負極缶と正極缶とをかしめて固定することにより、直径 20 mm 、厚さ 2.5 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0064】

〈サンプル2～サンプル7〉

試料Aに代えて、負極活物質として試料B～試料Gを用いたこと以外は、サンプル1と同様にしてコイン型非水電解質電池を作製した。

【0065】

以上のようにして作製されたコイン型電池について、つぎに示すような充放電試験を行い、電池特性の評価を行った。

【0066】

なお、本評価では、負極活物質としてのリチウムのドーブ・脱ドーブ能力を評価するためのものであるため、目的とする負極活物質にリチウムをドーブする過程、つまりテストセルの電圧が降下する過程を充電と呼ぶ。逆にリチウムを脱ドーブする過程、つまりテストセル電圧が上昇する過程を放電と呼ぶ。

【0067】

充電は、 1 mA の定電流で、テストセルの電圧が 0 V に達するまで充電を行い、 0 V に達した後は、セル電圧を 0 V に保つように電流を減少させて充電を行った。そして、電流値が $20 \mu\text{A}$ を下回った時点で充電を終了した。

【0068】

放電は、 1 mA の定電流で放電を行い、セル電圧が 1.2 V を上回った時点で放電を終了した。そして計算により負極活物質重量当たりの放電容量を求めた。

【0069】

また、サイクル特性の評価は、上記充放電を50回繰り返したときの、1回目の放電容量に対する、50回目の放電容量の維持率(%)を求めた。

【0070】

サンプル1～サンプル7の電池についての評価結果を表3に示す。

【表3】

	負極活物質	容量(mAh/g)	維持率(%)
サンプル1	試料A	2400	51
サンプル2	試料B	1700	76
サンプル3	試料C	1200	80
サンプル4	試料D	900	90
サンプル5	試料E	750	98
サンプル6	試料F	700	94
サンプル7	試料G	140	100

【0071】

まず、容量について見てみるとサンプル7で作製した電池は、サンプル1～サンプル6で作製した電池と比較し、明らかに容量が低下している。このことからSiは5重量%以上必要であり、好ましくは10重量%以上であることがわかる。

【0072】

つぎに、容量維持率について見てみると、サンプル1の電池では、サンプル2～サンプル6の電池と比較し、明らかに劣っている。このことから、Siの量は50重量%以下とすることが好ましく、40重量%以下とすることがより好ましいことがわかる。

【0073】

また、サンプル4～サンプル6の電池は維持率に優れていることから、Si、In、Sbの合計が50重量%以下であることが好ましいことがわかる。

【0074】

上述したサンプル1～サンプル7では第二の元素としてSiを用いた場合を例に挙げて述べたが、SiのかわりにSnを用いた場合も、容量が若干下がる以外

は同様の結果を得た。

【0075】

〈サンプル8〉

炭素質材料として、出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10～20%導入することにより酸素架橋を行い、次いで不活性ガス気流中1000℃で焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得た。得られた材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は3.76オングストロームであり、真比重は1.58 g/cm³であった。

【0076】

この難黒鉛化炭素材料を粉碎し、平均粒径50 μmの炭素材料粉末とした。この炭素材料粉末と試料Hとを重量比2:1で混合したものを負極活物質として用い、この負極活物質を80重量%と、導電剤として人造黒鉛を10重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量%とを加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として混合、乾燥して負極合剤を調製した。そして、この負極合剤37 mgを集電体であるニッケルメッシュとともに直径15.5 mmのペレットに成型し、負極とした。

【0077】

一方、リチウム金属を上記負極と略同型に打ち抜いて正極とした。また、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒にLiPF₆を1 mol/lの割合で溶解させて非水電解液を調製した。

【0078】

そして、負極を負極缶に収容し、正極を正極缶に収容し、負極と正極との間に、ポリプロピレン製多孔質膜からなるセパレータを配した。負極缶及び正極缶内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケットを介して負極缶と正極缶とをかしめて固定することにより、直径20 mm、厚さ2.5 mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0079】

〈サンプル9～サンプル14〉

試料Hに代えて、負極活物質として試料I～試料Nを用いたこと以外は、サン

プル 8 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【 0 0 8 0 】

以上のようにして作製されたコイン型電池について、上述したような方法と同様の方法により充放電試験を行い、評価を行った。サンプル 8 ～サンプル 1 4 の電池についての評価結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 1 】

【表 4】

	負極活物質	容量(mAh/g)	維持率(%)
サンプル 8	試料 H	1 6 6 0	6 5
サンプル 9	試料 I	1 6 2 0	7 4
サンプル 10	試料 J	1 6 8 0	7 8
サンプル 11	試料 K	1 6 5 0	7 8
サンプル 12	試料 L	1 6 6 0	7 5
サンプル 13	試料 M	1 6 2 0	6 8
サンプル 14	試料 N	1 6 3 1	5 3

【 0 0 8 2 】

まず、容量についてみるとサンプル 8 ～サンプル 1 4 の電池でほぼ等しいことがわかる。また、サンプル 1 4 の電池と比較し、サンプル 8 ～サンプル 1 3 の電池は明らかに維持率の改善が認められる。このことから I n は 1 重量%以上必要であり、好ましくは 5 0 重量%以下、更に好ましくは 5 重量%以上、4 0 重量%以下の範囲であることがわかる。

【 0 0 8 3 】

サンプル 8 の電池と比較してサンプル 9 の電池、更にサンプル 1 0 の電池は維持率に優れている。このことから、S i、I n の合計が 8 0 重量%以下が好ましく、更に 7 0 重量%以下が好ましいことがわかる。

【 0 0 8 4 】

上述したサンプル 8 ～サンプル 1 4 では第三の元素として I n を用いた場合を例に挙げて述べたが、I n のかわりに S b を用いた場合でも同様の結果であり、B i、P b についても、維持率が若干劣る以外は同様の結果を得た。もちろんサンプル 1 ～サンプル 7 に示したように S b を混合した場合も同様の結果であった

【0085】

〈サンプル15〉

炭素質材料として、出発原料に石油ピッチを用い、不活性ガス気流中1200℃で焼成し、易黒鉛化性炭素材料を得た。この易黒鉛化炭素材料を粉碎し、平均粒径50μmの炭素材料粉末とした。

【0086】

この炭素材料粉末と試料Oとを1:1で混合したものを負極活物質として用い、この負極活物質を80重量%と、導電剤として人造黒鉛を10重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量%とを加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として混合、乾燥して負極合剤を調製した。そして、この負極合剤37mgを集電体であるニッケルメッシュとともに直径15.5mmのペレットに成型し、負極とした。

【0087】

一方、リチウム金属を上記負極と略同型に打ち抜いて正極とした。また、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させて非水電解液を調製した。

【0088】

そして、負極を負極缶に収容し、正極を正極缶に収容し、負極と正極との間に、ポリプロピレン製多孔質膜からなるセパレータを配した。負極缶及び正極缶内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケットを介して負極缶と正極缶とをかしめて固定することにより、直径20mm、厚さ2.5mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0089】

〈サンプル16～サンプル17〉

試料Oに代えて、負極活物質として試料P、試料Qを用いたこと以外は、サンプル15と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0090】

以上のようにして作製されたコイン型電池について、上述したような充放電を

行い、評価を行った。

【0091】

その結果、サンプル15、サンプル16で容量、維持率に変化はなかったものの、サンプル15の放電カーブは0.5V付近に平坦部を持つものであった。それに対し、サンプル16ではなだらかに変化し、平坦部は見られなかった。このことから、化合物の結晶性は、非晶質であることがより好ましいことがわかった。

【0092】

また、サンプル17はサンプル16と比較し、容量が4%低いものの、維持率は同等であり、優れた電池性能を示した。

【0093】

つぎに、円筒型電池を作製し、評価を行った。

【0094】

〈サンプル18〉

炭素質材料として、平均粒径 $20\mu\text{m}$ の人造黒鉛を用い、この炭素材料粉末を43重量%と、試料Eを42重量%と、導電剤として人造黒鉛を10重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5重量%とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ $15\mu\text{m}$ の帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極を作製した。

【0095】

一方、正極を次のように作製した。正極活物質(LiCoO_2)を得るために、炭酸リチウムと炭酸コバルトとをモル比で0.5:1の比率で混合し、空气中 900°C で5時間焼成した。次に、得られた LiCoO_2 を91重量部と、導電剤としてグラファイトを6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を3重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そしてこのスラリーを正極集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、正極を作製した。

【0096】

得られた正極、負極および厚さ $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを順次積層し、渦巻型に多数回巻回することにより巻回体を作製した。

【0097】

次に、ニッケルめっきを施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板を挿入し、上記の巻回体を収納した。そして負極の集電を取るためにニッケル製の負極リードの一端を負極に圧着し、他端を電池缶に溶接した。また、正極の集電をとるために、アルミニウム製の正極リードの一端を正極に取付け、他端を電池内圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板を介して電池蓋と電氣的に接続した。

【0098】

そして、この電池缶の中に、炭酸エチレン(EC)を50容量%と炭酸ジエチルを50容量%との混合溶媒中に LiPF_6 を 1.0mol/l で溶解させた非水電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布した絶縁封ロガasketを介して電池缶をかしめることにより電池蓋を固定し、直径 18mm 、高さ 65mm の円筒型非水電解液電池を作製した。

【0099】

サンプル18の電池は、試料Eを含まない従来の電池と比較し、容量は13%の改善があり、維持率も同等以上の結果であった。

【0100】

【発明の効果】

本発明では、第一の元素A、第二の元素B及び第三の元素Cからなる化合物A-B-Cにおいて、第一の元素AはCu、Feから選択される少なくとも1種の元素であり、第二の元素BはSi、Snから選択される少なくとも1種の元素であり、第三の元素CはIn、Sb、Bi、Pbから選択される少なくとも1種の元素であるような化合物を用いることで、リチウムの出入りをスムーズにし、充放電の効率とサイクル寿命を向上させる負極活物質を実現することができる。

【0101】

そして、このような負極活物質を用いた本発明に係る非水電解質電池は、リチ

ウムの大きなドーブ・脱ドーブ能力を有するものとなり、従来の電池に比べて、体積当たりのエネルギー密度を大幅に向上でき、高い負極容量を有するものとなる。また、サイクル特性にも優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本実施例で作製されたコイン型電池の一構成例を示す断面図である。

【図 2】

本実施例で作製された試料 O 及び試料 P についての X 線回折パターンを示す図である。

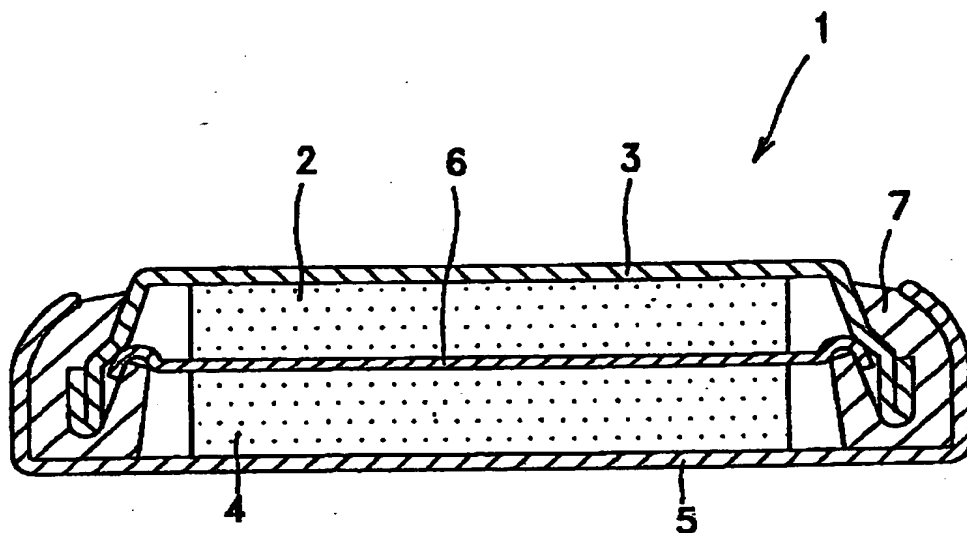
【符号の説明】

1 非水電解液電池、 2 負極、 3 負極缶、 4 正極、 5 正極缶、
6 セパレータ、 7 絶縁ガasket

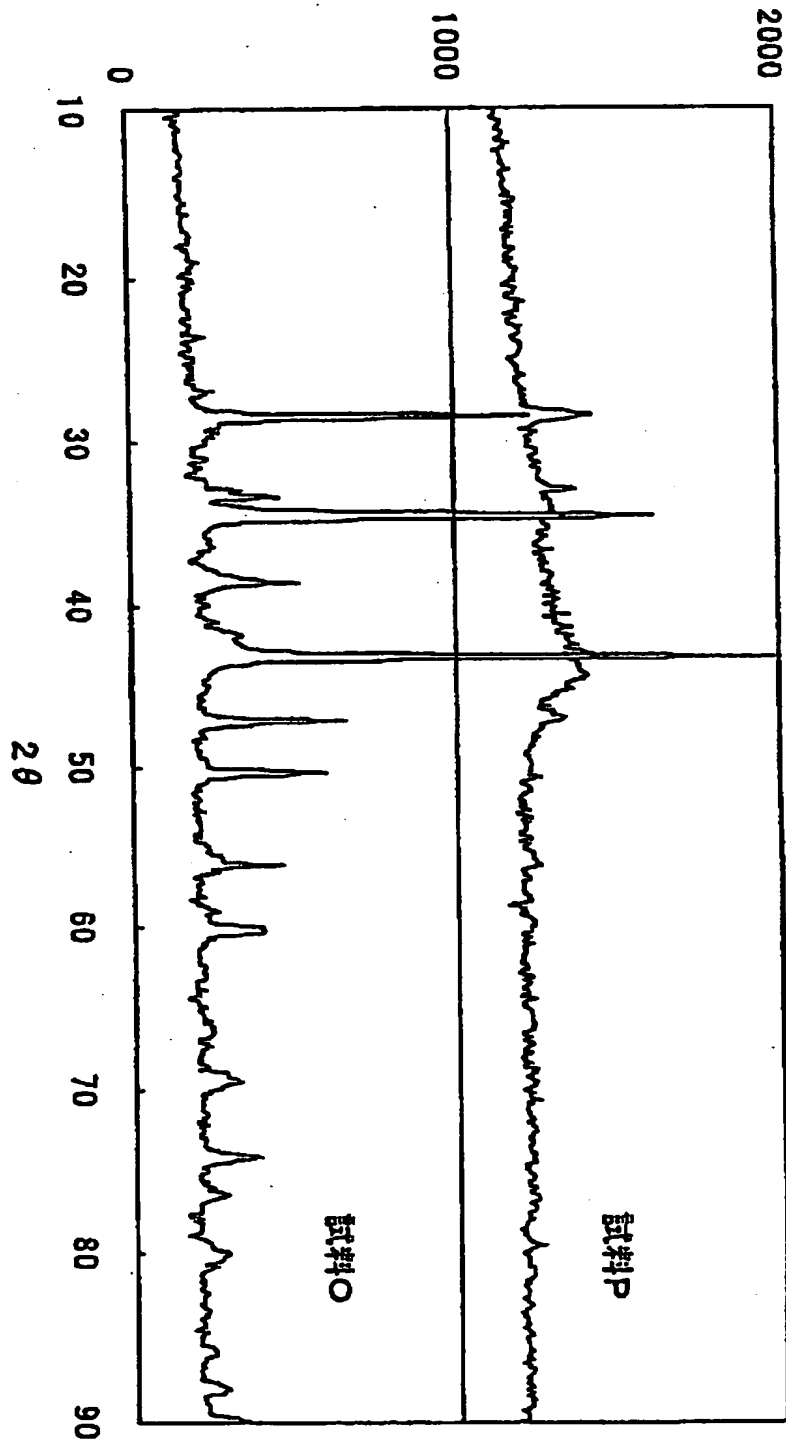
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 よりリチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れる。

【解決手段】 第一の元素A、第二の元素B及び第三の元素Cからなる化合物A-B-Cを用いた負極活物質であって、第一の元素AはCu、Feから選択される少なくとも1種の元素であり、第二の元素BはSi、Snから選択される少なくとも1種の元素であり、第三の元素CはIn、Sb、Bi、Pbから選択される少なくとも1種の元素である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社